

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-015835

(43)Date of publication of application : 22.01.1988

(51)Int.Cl.

C08J 9/22

(21)Application number : 61-158310

(71)Applicant : MOON STAR CO

(22)Date of filing : 04.07.1986

(72)Inventor : KAJIWARA TAKAO
YASUMOTO YASUZANE
YOSHINAGA TOMOYOSHI

(54) PREPARATION OF POLYMER FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer foam having excellent dimensional accuracy, by blending fine spheres expandable by heating to a thermally crosslinkable polymer, expanding the fine spheres into a foamed state and molding it with crosslinking in a mold.

CONSTITUTION: Fine spheres expandable by heating (e.g. microcapsules in which pentane is a core material and a thermoplastic resin is a shell material) are blended with a thermally crosslinkable polymer such as natural rubber, synthetic rubber, etc. Then, the blend is heated to bring it into a foamed state by expanding the fine spheres before the polymer is crosslinked. The aimed polymer foam is obtained by molding it with crosslinking in a mold, etc. For the method of expanding the fine spheres before crosslinking of the polymer to obtain a foamed blend, there are practically two methods, that is, a method in which is is heated outside a mold to make a foamed blend and another method in which it is heated in a mold to make a foamed blend.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-15835

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)1月22日

C 08 J 9/22

8517-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 ポリマー発泡体の製造方法

⑱ 特 願 昭61-158310

⑲ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑳ 発 明 者	梶 原 孝 雄	福岡県久留米市白山町60番地	月星化成株式会社内
㉑ 発 明 者	安 元 保 真	福岡県久留米市白山町60番地	月星化成株式会社内
㉒ 発 明 者	吉 永 智 祥	福岡県久留米市白山町60番地	月星化成株式会社内
㉓ 出 願 人	月星化成株式会社	福岡県久留米市白山町60番地	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマー発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 熱架橋可能なポリマーに加熱により膨張する微小球を配合した配合物を加熱し、ポリマーの架橋前に微小球を膨張させて配合物を発泡状とし、その後、モールド等で架橋成形することを特徴とするポリマー発泡体の製造方法。

(2) 配合物を予備加熱して発泡状の予備発泡体を形成し、この予備発泡体を成形モールドで加圧成形して予備発泡体よりも圧縮された状態に架橋成形する特許請求の範囲第1項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(3) 配合物を成形モールドのキャビティ容積よりも少ない容積を充填量として成形モールド内に充填し、加熱して微小球を膨張させ発泡状となった配合物を成形モールドのキャビティに充填せしめ、そのまま架橋成形する特許請求の範囲第1項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(4) 熱架橋可能なポリマーに加熱により膨張する微小球を配合するに際し、微小球を予め熱架橋可能且つ微小球内部の気体にたいする通気性が上記ポリマーよりも小さいポリマーに混合分散したものを使用する特許請求の範囲第1項～第3項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(5) 成形モールドのキャビティの全部または一部を減圧しながら配合物を成形する特許請求の範囲第1項～第4項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(6) 成形モールドの全部または一部を通気性材料で構成し、通気性材料の外側を減圧することによって成形モールドのキャビティを減圧する特許請求の範囲第1項～第5項記載のポリマー発泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は加熱架橋が可能なポリマー、例えばゴムなどの発泡体を製造する方法に関する。通常、発泡体は独立気泡である。

(従来技術)

ゴムなどの熱架橋できる固状ポリマーの独立気泡発泡体は、通常、発泡材、即ち、ある温度で分解してガスを発生する化学物質を配合し、これを成形モールドのキャビティ一杯に充填して加圧状態で加熱し、分解ガスを溶解保持したまま架橋した後、成形モールドの圧力を開放すると同時にポリマーを発泡状に膨張させることにより製造される。このような発泡体は、次のような問題をもっている。①架橋後に膨張するための歪を内蔵しており、経時的に収縮、変形の可能性がある。②発泡剤の分解が架橋に先行するとガスが逃げてしまい、架橋後になると発泡状にならず、若干架橋にかかる頃に分解ガスが発生するような調節が必要である。③気泡がポリマー中を移動し、集合するなどで気泡径の大きいものも出来るから、気泡径は不均一になり易い。④成形体の出来上がり寸法の調節が困難で、モールド意匠もシャープに入らない。⑤品質を一定にするためには、何よりも工程管理を厳密にするなど厄介である。

発泡剤を配合したゴム配合物を成形モールドの

キャビティ容積よりも少ない容積量で充填して加熱し、発泡と架橋を行なって成形する方法も知られている。

しかし、この方法も前述のように、ガス発生が架橋より先行するとガス逃げがおり、架橋が先行し過ぎると発泡が低くて成形モールドのキャビティを充满出来なくなるジレンマにあり、又、気泡の集合による大径化がおりやすく、気泡不均一となり、残留歪による経時的変形もやはり発生するなど問題は解決されていない。

(発明の目的)

熱架橋型ポリマー発泡体は、前述の如く、発泡と架橋の兼ね合いをはじめ、多くの問題をかかえている。

本発明は、これらの問題を解決する製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明によって、従来の問題が後記の発明の効果の段落に記載したように解決される。

(発明の構成)

本発明は、熱架橋可能なポリマーに、加熱によ

3

り膨張する微小球を配合し、その配合物を加熱しポリマーの架橋前に微小球を膨張させて配合物を発泡状とし、その後、モールド等で熱架橋成形することからなるポリマー発泡体の製造方法である。ポリマーの架橋前に微小球を膨張させ発泡状の配合物とする方法として、具体的には、成形モールド外で加熱して発泡状の配合物（以下予備発泡体と云う）とする方法と、成形モールド内で加熱して発泡状の配合物にする方法とがある。前者は予備発泡体を成形モールドに入れ加圧圧縮して架橋成形し、後者は成形モールドのキャビティ容積よりも少ない容積量の配合物を成形モールドに充填しておき、発泡時に成形モールドのキャビティに充滿させた後、架橋成形する。

(発明の効果)

前記の如く構成したことによって、次の効果を発揮する。

- a) 厳密な工程管理を要せず容易に発泡成形体の寸法を一定にすることができる。
- b) モールド意匠が忠実に付与される。

5

4

c) 気泡の集合による大径化がなく、気泡は均一である。

d) 微小球が気泡となっているので、気泡は経時的に容積変化することなく、従って、残留歪による発泡成形体の経時的変形がない。

(具体的な説明)

加熱により膨張する微小球を塗料やインクに配合し、塗膜やインク層を立体的にする技術は知られている。本発明は、熱架橋するポリマーの発泡体製造が厄介な問題をかかえていることに鑑み、この微小球を気泡として使用することにより、特にゴムのような弾性を有するポリマーのもつ問題を解消しようとして行われたもので、微小球の使用と製造方法とが相まって、解決できたものである。

熱架橋するポリマーとしては、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、エポキシ、フェノール、その他がある。最も典型的なものはゴム類であって、以下、これについて説明する。

加熱により膨張する微小球は、熱可塑性物質を

6

殻材料とし、加熱膨張する物質を芯材料とするマイクロカプセルである。殻材料はマトリックスポリマーの架橋反応が優勢に起こる温度よりも低い温度の軟化点をもつ。芯材料は常温で気体乃至液体で、殻材料が軟化するときには気体として存在し、常温からの容積増分によって、または、保有する気体圧力によって殻を膨張させる。具体例としては、マツモトマイクロスフェア P-30, 同 P-50, 同 P-60 (いずれも松本油脂製薬㈱の商品) などがある。これらは、ブタン、ペンタンなど低沸点ガスを芯材料とし、ビニリデンクロライド-アクリルニトリル共重合体、メチルメタクリレート-アクリルニトリル共重合体、などを殻材料にしたものとされている。粒径10~30 μ mで軟化温度はP-30が80℃、P-50が100℃、P-60が120℃であり、20~70倍に膨張する。

ゴムの発泡体を作成する場合、従来のようにゴムの緊縮り状態や、生地熟成に気をつかう必要はない。また、発泡状態をよくするために各種ゴムをブレンドして発泡時の粘度を調整する必要も

ない。ゴムマトリックスに熱膨張する微小球を混入するだけでよい。ただ、成形モールドのキャビティ内に充分流動することが必要であるから、ゴムマトリックスの流動性について考慮すべきである。

本発明の発泡体は、ゴムマトリックスに微小球をロールによって混合した配合物を、実質的に微小球の軟化温度より高くゴムマトリックスの加硫温度よりも低い温度域で加熱し、ゴムの加硫に先行して微小球を膨張させた後、成形し加硫することにより得られる。具体的な方法は2通りある。

第一は、配合物を実質的に微小球の軟化温度よりも高く、ゴムの加硫温度よりも低い温度で予備加熱し、予備発泡体を形成せしめる。この所定量を成形モールド内に充填し、加圧圧縮して加熱することにより成形体をうる方法である。予備発泡体の密度を最終成形体の密度よりも低くしておき、成形モールドに充填するとき最終成形体の密度を考慮して予備発泡体の量を定めることにより所定密度の成形体を得ることができる。

7

第二は、成形モールドのキャビティ容積より少ない容積の配合物をモールドに充填し、実質的に微小球の軟化温度よりも高く、ゴムの加硫温度より低い温度で加熱して発泡状となし、モールドキャビティ内に流動充填させる。これをそのまま加硫して成形体を得る方法である。モールドキャビティと充填配合物との容積比によって最終成形体の密度ないし発泡率が定まる。

いずれの方法にしても、モールド成形体に際して予備発泡体、又は、充填配合物に高い圧力がかからないのでモールドキャビティに流動充填させる間は、キャビティ内を減圧して流動を助け、エア・トラップを防止するのが望ましい。それには、プレス系全体を真空状にするか、或いは、モールドの全部または一部を通気性材料で作成し、キャビティ内を真空状とする。真空度はエア・トラップが発生しない程度でよい。

微小球の熱膨張に際して、内部の気体が殻材料の外へ逃げて行くものも皆無ではなく、発泡状態を良好に保つためには、予め微小球をマトリック

8

スポリマーよりも微小球内部の気体に対し、通気性の小さな熱架橋できるポリマーに分散した混合物を作成しておき、これをマトリックスポリマーに添加するのが良い。例えば、マトリックスポリマーとして天然ゴムを使用する時は、微小球をブチルゴム又は塩素化ブチルゴムなどに予め混入して用いる。微小球がブチルゴム等に包まれていると、マトリックスポリマーへの気体の拡散が一時的に抑制され、気泡を安定に保ったまま架橋させることができる。

(実施例)

配合部数は重量部で示し、ゴムを除く配合剤は、ゴム100重量部に対する量で示す。

実施例1

合成イソブレンゴム70, 1,2-ポリブタジエンゴム30, シリカ15, ジエチレングリコール1, イオウ1.8, 亜鉛華5, ステアリン酸1, 促進剤若干量にマツモトマイクロスフェアP-50(前記)を10混入した配合物を150 \times 60 \times 厚さ7 \times のキャビティをもつモールドに容積でそれぞれ78%, 86%, 93

を充填し、130℃×40分間と150℃×12分間それぞれ加熱し加硫させた。

モールドキャビティの側壁に圧力センサーを取りつけ、圧力変化を測定すると第1図のようにピーク P_1 をもつ曲線となり、この点で配合物が流れ終りモールドを充填したものと思われる。ピーク圧力 P_1 までの加熱経過時間 T 及び配合物のキュラストメーター曲線の立ち上がり時間 t_0 、90%加硫時間 t_{90} は第1表の如くであり、配合物は加硫前に流れ終っている。

第1表に示すように、成形品の寸法はキャビティ充填率などが変化しても、いずれもモールドキャビティの寸法と殆ど同じで安定している。従って、モールドキャビティの形状が忠実に形成され、稜線やエッジ部分などがシャープに原形を写している。成形品は90℃で12時間加熱して寸法変化を認めなかった。

実施例2

成形モールドは実施例1のモールドと同じものを使用する。アクリロニトリル-ブタジエンゴム

主体にスチレン-ブタジエンゴム（ランダム及びブロック）などをブレンドし、充填剤、軟化剤、イオウ、その他配合剤を混入した通常の加硫可能な混合物に塩素化ブチルゴム100、亜鉛華5、ステアリン酸1、マツモトマイクロスフェアF-30（前記）50を予め混合したものを上記ブレンドゴム100に対しマイクロスフェアF-30が8となるよう添加混合する。この配合物をモールドキャビティの容積の80%に相当する容積のシートとなし、140℃×6分間加熱すると、ほぼ2倍の容積に膨張する。これをモールドキャビティに入れ、加圧圧縮してキャビティに流動充填させそのまま150℃で加熱加硫する。成形品の寸法形状は殆どモールドキャビティの寸法・形状と同一である。

実施例3

50mm×50mm×高さ7mmの立方形の側面の一部に直径3mm×長さ6mmの円筒形が付加されたキャビティをもつモールドに実施例1と同じ配合物をモールドキャビティの容積の80%相当容積充填し、実施例1同様に加熱加硫した。この際、上記円筒

1 1

形のキャビティの底面に当たるモールド部分には通気性のある多孔性金属を埋め込み、モールド外方へ通じる吸引口を取りつけて、配合物充填後少なくとも流れ終わるまで30~40mm Torr程度の真空に吸引した（第2図参照）。成形品の寸法形状は殆どモールドキャビティと同一である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例におけるモールド内の発泡圧力と加熱時間の関係図である。第2図は実施例のモールドを概略説明する断面図である。

1……モールド、2……キャビティ、3……多孔性金属、4……吸引口。

特許出願人 月星化成株式会社

1 2

第1表

加熱温度(℃)	キャビティ 充填率(%)	t_0 (分)	t_{90} (分)	T(分)	寸法比
130	7.8	13	25	3	0.98
	8.6	13	25	3	0.98
	9.3	13	25	3	0.98
150	7.8	3	6.5	1.5	1.00
	8.6	3	6.5	1.5	1.00
	9.3	3	6.5	1.5	0.99

寸法比=成形品の長さ/モールドの相当部の長さ

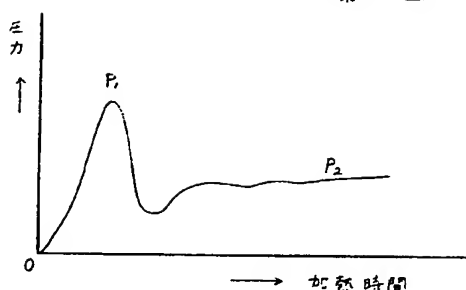
(モールドの150mmの稜線部を対象とした)

1 3

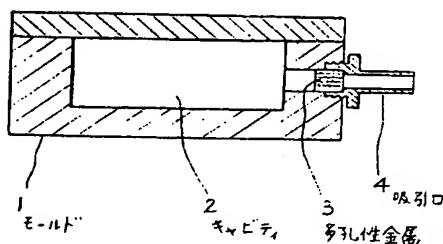
1 4

昭和62年04月17日

第1図



第2図



(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の通り補正する。

イ) 第3頁第3行にある「化学物質」の後に、「(以下、化学発泡剤と示う。)」を挿入する。

ロ) 第9頁第8行にある「発泡率が定まる。」の後に、

「モールド成形に際して、配合物をモールドキャビティに流動充填させるときは、圧力が高い方が望ましい。」

そのために、加熱により膨張する微小球のみではなく、従来の化学発泡剤を併用して、その発泡圧力を利用する方法がある。

しかし、微小球と化学発泡剤を併用した配合物が、化学発泡剤の性質を優勢に発揮するものであっては、本発明の目的を達成できない。

第1図は、ゴムにマツモトマイクロスフェアF-50(前記)を配合した配合物を、モールドのキャビティ容積より少ない容積量でモールドに充填し、モールド内で加熱発泡させたときのモールド内壁における圧力を経時的に描いたものである。圧力は、第1のピーク圧力 P_1 を経たあとほぼ横ばい状の第2圧力 P_2 となるパターンで示されている。

第3図(実施例3参照)は、ゴムにマツモトマイクロスフェアF-50(前記)と化学発泡剤をそれぞれ単独または併用した配合物について、同様に加熱発泡過程の圧力経時変化を測定した図である。配合物のモールド充填の一応の目安は圧力 P_1 の時点と思われるが、その後の圧力 P_2 もあまり低くない方が望ましく、化学発泡剤の併用によって圧力 P_2 が上昇しており、モールド流れも

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第158310号

2. 発明の名称

ポリマー発泡体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 福岡県久留米市白山町60番地

〒830-91 電話(0942) 33-1111 大代表

名 称 (298) 月星化成株式会社

代表者

村 上 慎 一

4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- (3) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄及び「図面」

6. 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙の通り補正する。

よくなる。

しかし、化学発泡剤の併用量が多くなると(例えばNo 6)、第1図の圧力パターンが崩れ、化学発泡剤単独の配合物(No 6)と同じ圧力パターンに変わってくる。それとともに第3表(実施例3参照)に示す如く、モールド寸法に対する成形体の出来上がり寸法の狂いが大きくなる。

従って、化学発泡剤の併用は、第1図の圧力パターンを描く配合物であることが必要である。このとき圧力 P_2 は圧力 P_1 と同程度であるのが望ましい。」を挿入する。

ハ) 第9頁第9行に「モールド成形体」とあるのを「モールド成形」と補正する。

ニ) 第10頁第17行に「促進剤」とあるのを、「加硫促進剤および老化防止剤」と補正する。

ホ) 第12頁第14行にある「寸法・形状と同一である。」の後に、「実施例3

合成イソブレンゴム60、液状イソブレンゴム10、1,2-ポリブタジエンゴム30、シリカ15、ジエチレングリコール1、イオウ1.8、亜鉛華5、ステアリン酸1、加硫促進剤及び老化防止剤若干量にマツモトマイクロスフェアF-50(前記)および化学発泡剤ネオセルボン P#1000(永和化成工業株式の商品名。芳香族ヒドラジド誘導体)を第2表の如く添加した配合物を作成する。

この配合物を直径50mm、高さ10mmの円筒状キャビティを有しその側壁面に圧力センサーを取り付けたモールド(第4図)に、

モールド容積の 93% 相当の容積量だけ充填する。これを 150℃ でプレス加熱する。

第 3 図は加熱時の側壁面における経時的な圧力変化図であり、図中の数字は配合物 No. である。

この配合物を 150mm × 60mm × 厚さ 7mm のキャビティをもつモールドに充填し 150℃ でプレス加硫した。

第 3 表は、各配合物のモールドキャビティ充填量を変えて、成形品の比重を約 0.7 又は 0.52 に統一したときの寸法比（実施例 1 に準ず）である。No. 2 ~ 4 は比較例（No. 5）より寸法比が格段に小さく、キャビティの寸法・形状にはほぼ同じである。」を挿入する。

へ）第 12 頁第 15 行に「実施例 3」とあるのを「実施例 4」と補正する。

ト）第 14 頁「第 1 表」の後に、

第 2 表

配合物 No.	1	2	3	4	比較例 5	比較例 6
P-50	5	5	5	5	5	-
P#1000	-	0.25	0.5	1.0	2.0	5.0
150℃で加熱 t ₀ (分)	3	2.5	2.5	2	1.6	1.6
150℃で加熱 t ₁₀ (分)	6.6	6.7	6.6	6.4	6.5	6.3

4

図面の簡単な説明

第 1 図及び第 3 図は実施例におけるモールド内の発泡圧力と加熱時間の関係図である。第 2 図は実施例のモールドの概略を説明する断面図である。第 4 図は発泡圧力測定モールドの概略を説明する断面図である。

1 モールド、2 7mm 厚のキャビティ、3 多孔性金属、4 吸引口、5 配合物、6 圧力センサー。

第 3 表

配合物 No.	2	3	比較例 5	4	比較例 5
キャビティ充填量	73%	73%	100%	66%	86%
比重	0.71	0.69	0.72	0.52	0.52
寸法比	1.01	1.02	1.09	1.05	1.17

を挿入する。

(3) 明細書の「図面の簡単な説明」及び図面（第 3 図及び第 4 図の追加）を別紙の通り補正する。

以 上

5

特許請求の範囲

(1) 熱架橋可能なポリマーに加熱により膨張する微小球を配合した配合物を加熱し、ポリマーの架橋前に微小球を膨張させて配合物を発泡状とし、その後、モールド等で架橋成形することを特徴とするポリマー発泡体の製造方法。

(2) 配合物を予備加熱して発泡状の予備発泡体を形成し、この予備発泡体を成形モールドで加圧成形して予備発泡体よりも圧縮された状態に架橋成形する特許請求の範囲第 1 項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(3) 配合物を成形モールドのキャビティ容積よりも少ない容積を充填量として成形モールド内に充填し、加熱して微小球を膨張させ発泡状となった配合物を成形モールドのキャビティに充填せしめ、そのまま架橋成形する特許請求の範囲第 1 項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(4) 配合物が化学発泡剤を含有し、且つ、その配合物は、配合物をモールドキャビティよりも少ない容積量で充填してモールド内で加熱発泡させた

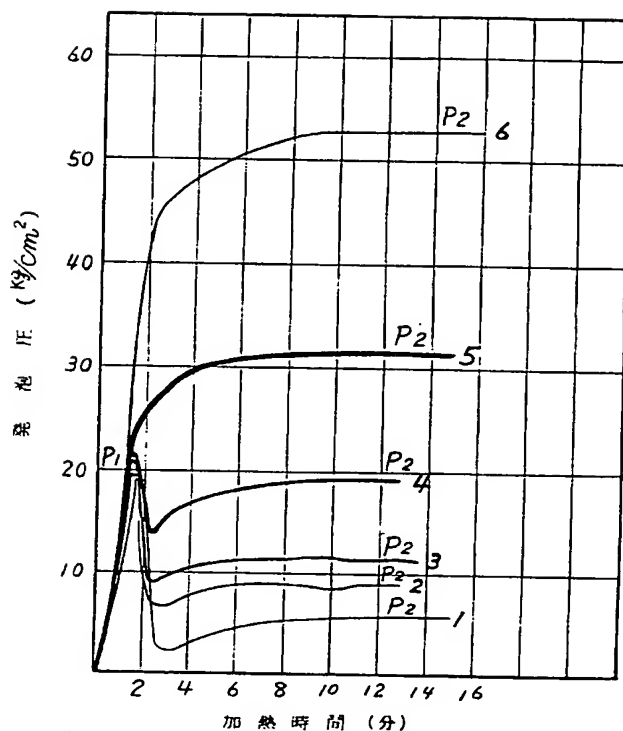
とき、モールド内壁における経時的圧力変化が第1のピーク圧力 P_1 を示したあとほぼ横通りの第2の圧力 P_2 を示す図形で記述されるものである特許請求の範囲第1項～第3項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(5) 熱架橋可能なポリマーに加熱により膨張する微小球を配合するに際し、微小球を予め熱架橋可能な且つ微小球内部の気体に対する通気性が上記ポリマーよりも小さいポリマーに混合分散したものを使用する特許請求の範囲第1項～第4項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(6) 成形モールドのキャビティの全部または一部を減圧しながら配合物を成形する特許請求の範囲第1項～第5項記載のポリマー発泡体の製造方法。

(7) 成形モールドの全部または一部を通気性材料で構成し、通気性材料の外側を減圧することによって成形モールドのキャビティを減圧する特許請求の範囲第1項～第6項記載のポリマー発泡体の製造方法。

第3図



第4図

